# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

# **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problems Mailbox.

Article with surface rendered repellent to microorganisms, esp. bacteria and fungi - by coating with compsn. contg. organofunctional silane or fluoroorganosilane or hydrolysate or condensation prod.

Patent Assignee: HUELS AG (CHEM )
Inventor: HILL F F; SCHINDLER F

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week
DE 19535729 A1 19970327 DE 1035729 A 19950926 199718 B

Priority Applications (No Type Date): DE 1035729 A 19950926

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 19535729 A1 6 C09D-005/14

Abstract (Basic): DE 19535729 A

Articles with surfaces which repel microorganisms obtd. by coating the surface with a compsn. contg. organofunctional silanes and fluoroorganosilanes and/or their hydrolysates and/or condensation prods. are claimed. Also claimed is the process of coating articles and/or raw materials from which the articles are made with the compsn., pref. contg. F.

USE - Uses are (i) medical, e.g. appts., aids and equipment, e.g. floors, walls and tables in operating theatres, medical clothing, surgical appts., threads, heart pacemakers, implants, screws, nails, splints, plates, joints, catheters, dialysis membranes, contact lenses, tooth coatings and artificial teeth, (ii) in the food industry e.g. walls of chambers where food is stored and materials with which food comes into contact, (iii) in the sanitary region e.g. mirrors, water taps, wash basins, baths, showers, and glasses in the bathroom, (iv) articles for the treatment, care and rehabilitation of the elderly, e.g. walls, floors and beds, and parts of aeration and air conditioning units, (v) articles for daily use, e.g. door handles, telephone receivers and cooking equipment, (vi) articles for use in sport and recreation, e.g. floors, walls and appts. in fitness studios, and units in saunas and swimming baths and (vii) against microbial decay, e.g. of wood or synthetic window frames or other construction units.

Dwg.0/0

Title Terms: ARTICLE; SURFACE; RENDER; REPEL; MICROORGANISM; BACTERIA; FUNGUS; COATING; COMPOSITION; CONTAIN; ORGANO; FUNCTION; SILANE; FLUORO; ORGANO; SILANE; HYDROLYSATE; CONDENSATION; PRODUCT

Derwent Class: A26; A82; D22; G02; P31; P32; P34; P42

International Patent Class (Main): C09D-005/14

International Patent Class (Additional): A61B-001/00; A61B-017/00;

A61C-001/00; A61L-002/00; A61L-027/00; B05D-005/00; C09D-183/04;

C09D-185/00



- (9) BUNDESREPUBLIK
  DEUTSCHLAND
- <sup>®</sup> Off nl gungsschrift<sup>®</sup> DE 195 35 729 A 1



DEUTSCHES PATENTAMT

②1 Aktenz ichen:

195 35 729.9

2 Anmeldetag:

26. 9.95

Offenlegungstag:

27. 3. 97

⑤ Int. Cl.6:

# C 09 D 5/14 C 09 D 183/04

C 09 D 183/04 C 09 D 185/00 B 05 D 5/00 A 61 L 27/00 A 61 B 17/00 A 61 B 1/00 A 61 C 1/00 // C09D 183/08, 183/07,183/08,185/04

**= 1953** 

① Anmelder:

Hüls AG, 45772 Marl, DE

② Erfinder:

Schindler, Fritz, Dr., 45879 Gelsenkirchen, DE; Hill, Frank F., Dr., 40822 Mettmann, DE

- (54) Mikroorganismenabweisende Oberflächen
- Die Erfindung betrifft Gegenstände mit mikroorganismenabweisender Oberfläche, die durch die Beschichtung der Oberfläche mit einer Zubereitung erhältlich sind, wobei diese organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/ oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält. Ferner wird das Verfahren zur Erzeugung mikroorganismenabweisender Oberflächen sowie die Verwendung fluororganosilanhaltiger Zubereitungen hierfür offenbart.

# DE 195 35 729 A1

#### Beschreibung

Die Erfindung betrifft Gegenstände, deren Oberflächen besondere Eigenschaften aufweisen, ein Verfahren zur Erzeugung solcher Oberflächen und die Verwendung fluororganosilanhaltiger Zubereitungen hierfür.

Die Abwesenheit von Bakterien und anderen Mikroorganismen, wie z. B. Pilzen, ist bei vielen Gegenständen und Vorrichtungen, beispielsweise aus hygienischen oder medizinischen Gründen, sehr erwünscht oder sogar Voraussetzung für ihren Gebrauch.

Es ist bekannt, daß man zur Vermeidung der mikrobiellen Besiedelung von Gegenständen und Vorrichtungen Mikrozide einsetzt. Beispiele hierfür sind: DE-OS 43 24 994 (Oberflächen-Coating mit einer Kupfer-Zinnlegierung), EP 0 400 349 A (Beschichtung mit Silber), US 51 08 740 (Einsatz eines Polymers, das nach Kontakt mit Wasser Glutardialdehyd freisetzt) oder auch CA 1 316 623 (Einsatz eines Coatings, das quaternäre Ammoniumgruppen enthält). Eine Besonderheit dieser Verfahren ist es, daß so behandelte Gegenstände eine metallische Beschichtung tragen bzw. daß — bei Einsatz eines organischen Biozids — das Biozid sich mit der Zeit verbraucht und somit in seiner Wirksamkeit nachläßt.

Es ist auch bekannt, daß durch Oberflächenpfropfung mit hydrophilen Gruppen Materialien mit bakterienabweisenden Eigenschaften ausgestattet werden können, vgl. u. a.: Biomaterials 1992, Vol. 13, No. 7, S. 411; FEMS Micobiol. Ecol. 1987, Vol. 45, S. 297. Die Besonderheit von Materialien mit hydrophilen Oberflächen liegt darin, daß die Oberflächen sehr hygroskopisch sind und Produkte mit derartigen Oberflächen im allgemeinen nur in wäßriger Umgebung eingesetzt werden können.

Owen und Williams; J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 5, No. 4, pp. 307—320 (1991); diskutieren hier Struktur- und Oberflächeneigenschaften solcher Oberflächen, die mit fluoralkyl-funktionalisierten Silanen modifiziert werden, u. a. hinsichtlich der Bindung antimikrobieller Substanzen. So sind aus der US 4 866 192 funktionalisierte Silane bekannt, die selbst biozide Wirkung zeigen, insbesondere aufgrund hier vorliegender quaternärer Ammoniumgruppierungen.

DĒ-OS 41 18 184 offenbart eine Beschichtungszusammensetzung auf der Basis von Polykondensaten von einer oder mehreren hydrolysierbaren Verbindungen mit mindestens einem Element M aus den Hauptgruppen III bis V und den Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente, beispielsweise B, Al, Si, Ti, Zr, u. a. m., wobei zumindest ein Teil dieser Verbindungen neben hydrolysierbaren Gruppen A, wie beispielsweise Halogene, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxygruppen, Acryloxygruppen, Methacryloxygruppen, Alkylcarbonylgruppen, auch nicht hydrolysierbare kohlenstoffhaltige Gruppen B, beispielsweise Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkinylgruppen, Arylgruppen sowie zuvor genannten Gruppen mit Substituenten, wie Halogene, Hydroxy-, Alkoxy-, Epoxi-, Amino-, Aminoalkylgruppen, aufweist und das Gesamt-Molverhältnis von Gruppen A zu Gruppen B in den zugrundeliegenden monomeren Ausgangsverbindungen 10:1 bis 1:2 beträgt, wobei im wesentlichen 0,1 bis 100 Mol-% der Gruppen B Gruppen B' sind, die durchschnittlich 2 bis 30 Fluoratome aufweisen, die an ein oder mehrere aliphatische Kohlenstoffatome gebunden und die durch mindestens zwei Atome von M getrennt sind.

Die Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung gemäß DE-OS 41 18 184 erfolgt in der Art, daß man zunächst alle oder einen Teil der Ausgangsverbindungen, ohne die der Gruppe B', durch Zugabe von Wasser hydrolysiert oder vorkondensiert, dann die Ausgangsverbindung der Gruppe B' zugibt und nach Reaktion derselben mit der bereits vorhandenen vorhydrolysierten Ausgangsverbindung bzw. Vorkondensaten durch Zugabe von weiterem Wasser und gegebenenfalls der restlichen bzw. übrigen Ausgangsverbindungen die Hydrolyse und Kondensation der anwesenden Spezies bis zum Erhalt eines für eine Beschichtung geeigneten Systems weiterführt. Die Zugabe der Ausgangsverbindungen mit Gruppen B', wie oben dargelegt, erfolgt dabei erst, wenn der Wassergehalt des Systems nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtsystems ohne gegebenenfalls eingesetzte Lösemittel, beträgt und nicht mehr als 50% der theoretisch möglichen Gruppen M—OH im System vorliegen.

DE-OS 41 18 184 lehrt ferner die Verwendung der Beschichtungszusammensetzungen für solche Gegenstände, bei denen eine schmutz-, wasser- sowie ölabweisende Oberfläche erwünscht ist, insbesondere zur Beschichtung von Gläsern.

EP 0 171 493 A sind Lackzusammensetzungen und ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen zu entnehmen.

Ferner lehrt DE-PS 38 36 815 die Herstellung kratzfester Materialien.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, eine Möglichkeit bereitzustellen, die Oberflächen vor einer Besiedelung durch Mikroorganismen weitgehend schützt, insbesondere vor Bakterien sowie vor Pilzen.

Die Aufgabenstellung wird erfindungsgemäß entsprechend der Angabe der Patentansprüche gelöst.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Gegenstände, deren Oberfläche man mit einer Zubereitung beschichtet, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält, so vor einer Besiedelung ihrer Oberfläche durch Mikroorganismen zu schützen sind, wobei die hier eingesetzten Silane vorzugsweise mindestens eine Alkoxygruppe besitzen, besonders bevorzugt sind Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen. Besonders überraschend war, daß bei der vorliegenden Erfindung auch biozid-freie Zubereitungen eingesetzt werden konnten, d. h. insbesondere solche, bei denen die eingesetzten Silane keine biozidisch wirkenden Gruppen, beispielsweise in form quaternärer Ammoniumgruppen, enthalten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Erzeugung mikroorganismenabweisender Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Oberfläche eines Gegenstandes mit einer Zubereitung beschichtet, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält. Vorzugsweise besitzen die hier eingesetzten Silane mindestens eine Alkoxygruppe, besonders bevorzugt sind solche mit 1 bis 4 C-Atomen.

Geeigneterweise kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Oberfläche eines Gegenstandes auch mit einer Zubereitung beschichten, die Alkoxide des Titans und/oder Zirkons und organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.

Im allgemeinen können hier solche fluororganosilanhaltigen Zubereitungen, wie sie aus DE-OS 41 18 184 bekannt sind, für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden.

Die Beschichtungszusammensetzungen können sowohl zur Beschichtung von gebrauchsfertigen Gegenständen als auch zur Beschichtung von Ausgangsmaterialien, aus denen die erfindungsgemäßen Gegenstände gefertigt werden, eingesetzt werden.

In der Regel verfährt man bei der Herstellung der Beschichtungszusammensetzung so, daß man alle oder einen Teil der Ausgangsverbindungen, zunächst ohne die der Gruppe B', durch Zugabe von Wasser hydrolysiert oder vorkondensiert. Dann erfolgt geeigneterweise die Zugabe der Ausgangsverbindung der Gruppe B'. Nach Reaktion der zugegebenen Komponenten mit den bereits vorhandenen vorhydrolysierten Ausgangsverbindungen bzw. Vorkondensaten kann durch Zugabe von weiterem Wasser und gegebenenfalls der restlichen bzw. übrigen Ausgangsverbindungen die Hydrolyse und Kondensation der anwesenden Spezies bis zum Erhalt eines für eine Beschichtung geeigneten Systems weitergeführt werden. Hydrolyse und Vorkondensation werden üblicherweise unter Rühren und bei Raumtemperatur durchgeführt, die Umsetzung kann aber auch bei einer höheren Temperatur erfolgen. Die Zugabe der Ausgangsverbindungen mit Gruppen B' erfolgt geeigneterweise erst, wenn der Wassergehalt des Systems nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtsystems ohne gegebenenfalls eingesetzte Lösemittel, beträgt und nicht mehr als 50% der theoretisch möglichen Gruppen M-OH im System vorliegen, wobei der pH-Wert geeigneterweise zwischen 3 und 9 liegt, vorzugsweise bei einem pH-Wert zwischen 4 und 6,5.

Beispiele für bevorzugte organofunktionelle Silane mit Gruppen B sind: Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, Si(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>, Si(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, HSiCl<sub>3</sub>, Si(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SiCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>,  $\begin{array}{l} C_2H_5SiCl_3, C_2H_5Si(OC_2H_5)_3, C_3H_7Si(OCH_3)_3, C_6H_5Si(OCH_3)_3, C_6H_5Si(OC_2H_5)_3, Cl(CH_2)_3Si(OCH_3)_3, (CH_3)_2SiCl_2, (CH_3)_2Si(OCH_3)_2, (CH_3)_2Si(OCH_3)_2, (CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2, (CH_3)_2Si(OC_2H_5)_2, (CG_2H_3)_2Si(OC_2H_3)_2, (CG_2H_3)_2Si(OC_2H_3)_2, (CG_2H_3)_2Si(OC_2H_3)_3, CH_2 = CHSi(OC_2H_3)_3, CH_2 = CHSi(OC_2H_3)_3, CH_2 = CHSi(OC_2H_3)_3, CH_2 = CHCH_2Si(OC_2H_3)_3, CH_2 = CHCH_2Si$  $CH_2 = C(CH_3)COO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ,  $CH_2 = C(CH_3)COO(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ ,  $CH_2 = CHCOO(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ , H<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>CNH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, HS(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, HS(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(CH<sub>3</sub>)(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, NC(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, HS(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>, H2NCONH(CH2)3Si(OC2H5)3,

$$H_2C$$
— $CHCH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ,  $OCH_2O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ,

Beispiele für bevorzugte Fluororganosilane mit Gruppen B' sind:

 $CF_3-(CH_2)_2SiX_3$ ,  $C_2F_5-(CH_2)_2SiX_3$ ,  $C_4F_9-(CH_2)_2SiX_3$ ,  $n-C_6F_{13}-(CH_2)_2SiX_3$ ,  $n-C_8F_{17}-(CH_2)_2SiX_3$ ,  $n-C_10F_{21}-(CH_2)_2SiX_3$ ,

wobei X hydrolysierbare Gruppen sind, insbesondere (OCH<sub>3</sub>), (OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und/oder CL

Für die Zubereitung der Beschichtungszusammensetzung zur Herstellung erfindungsgemäßer Gegenstände können u. a. auch Alkoxide mit 1 bis 4 C-Atomen des Bors oder des Aluminiums oder des Zinns oder des Zinks oder des Titans oder des Zirkons oder Mischungen daraus in Verbindung mit den funktionalisierten Silanen eingesetzt werden.

Die Zubereitungen, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/ oder deren Kondensationsprodukte enthalten, wobei die hier eingesetzten Silane bevorzugt mindestens eine Alkoxygruppe besitzen, eignen sich in hervorragender Weise zur Verwendung für die Erzeugung mikroorganismenabweisender Oberflächen.

Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Gegenständen um solche, deren Oberfläche bakterienabweisend bzw. pilzabweisend ist.

Geeigneterweise können die Zubereitungen darüber hinaus auch noch andere Bestandteile enthalten, so z. B. Lösemittel — wie Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Ether, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ester; Carbonsäuren — beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure; ungesättigte organische Verbindungen — wie

Styrol, Nitrile; Netzhilfsmittel; Filmbildner; Füllstoffe; Färbemittel; Oxidationsinhibitoren; UV-Absorber; Katalysatoren für eine photochemisch und/oder thermisch initiierte Härtung und andere Stoffe, wie sie für Lacke bekannt sind.

Das Aufbringen der Zubereitung auf einen zu beschichtenden Gegenstand erfolgt in der Regel durch Tauchen, Spritzen, Streichen oder einer anderen diesbezüglich bekannten Arbeitsweise. Üblicherweise erfolgt vor der Härtung der Beschichtungszusammensetzung eine Trocknungsphase, geeigneterweise bei Raumtemperatur. Die Härtung der Beschichtungszusammensetzung kann durch eine thermisch und/oder photochemisch initiierte Polymerisation erfolgen, beispielsweise durch Bestrahlung der getrockneten Beschichtungszusammensetzung mit einer IR- oder UV-Lampe oder anderen Licht- bzw. Wärmequellen. Die Schichtdicken liegen üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 1 mm, bevorzugt werden Schichtdicken von 0,001 mm.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Gegenstände mit mikroorganismenabweisender Oberfläche, die durch die Beschichtung der Oberfläche mit einer Zubereitung erhältlich sind, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält. Vorzugsweise besitzen die hier eingesetzten Silane mindestens eine Alkoxygruppe, besonders bevorzugt sind Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen.

Bevorzugte Beispiele für erfindungsgemäße Gegenstände sind:

20

25

30

35

- -- Medizinische Geräte, Hilfsmittel, Einrichtungen und/oder Vorrichtungen: Hierzu zählen beispielsweise Fußböden, Wände und Tische von OP-Räumen, medizinische Bekleidung, medizinische Instrumente, chirurgische Geräte, Fadenmaterial, Herzschrittmacher, Implantate, Schrauben, Nägel, Schienen, Platten, Gelenke, Katheter, Dialysemembranen, Kontaktlinsen, Zahnersatz, Coatings zur Versiegelung von Zähnen, u. v. m
- Gegenstände und/oder Vorrichtungen des Lebensmittelbereiches: Hierzu zählen beispielsweise Wände von Räumen und Gefäßen, in denen Lebensmittel aufbewahrt werden, sowie Materialien, mit denen Lebensmittel verpackt werden oder auf andere Art und Weise in Kontakt kommen.
- Gegenstände und/oder Vorrichtungen des sanitären Bereiches: Hierzu zählen beispielsweise Spiegel, Wasserhähne, Waschbecken, Badewannen, Duschwannen, Toilettenbrillen in Badezimmern, u. v. m.
- Gegenstände und/oder Vorrichtungen aus dem Bereich der Kranken- und Altenpflege sowie der Rehabilitation: Hierzu zählen beispielsweise Wände, Fußböden und Betten sowie Teile von Belüftungs- und Klimaanlagen, u. v. m.
- Gegenstände und/oder Vorrichtungen des täglichen Lebens: Hierzu zählen beispielsweise Türklinken, Telefonhörer, Kücheneinrichtungen, u. v. m.
- Gegenstände und/oder Vorrichtungen aus dem Sport- und Freizeitbereich:
- Hierzu zählen beispielsweise Fußböden, Wände und Geräte in Fitneß-Studios, Einrichtungen in Saunen und Schwimmbädern, u. v. m.
- Der mikrobiellen Besiedelung und Zersetzung ausgesetzte Gegenstände:
- Hierzu zählen beispielsweise Fensterrahmen aus Holz und Kunststoff sowie andere Konstruktionsgegenstände.
- Im allgemeinen können erfindungsgemäße Gegenstände eine Oberflächenspannung von 10 bis 25 mN/m aufweisen. Die Oberflächen der erfindungsgemäßen Gegenstände weisen bevorzugt eine Oberflächenspannung von 10 bis kleiner 20 mN/m auf.
  - Besonders überraschend bei der vorliegenden Erfindung ist, daß die Oberflächen der erfindungsgemäßen Gegenstände insbesondere auch mit einer Oberflächenspannung von kleiner 20 mN/m in hervorragender Weise mikroorganismenabweisend sind, obwohl sie damit außerhalb des Bereiches von 20 bis 30 mN/m mit einem Optimum bei 25 mN/m liegen, der gemäß der Hypothese von R. E. Baier der günstigste Bereich zur Vermeidung von biologischen Adhäsionsvorgängen ist (Journal of Colloid and Interface Science 70 (2), 346—354 (1979); Journal of Colloid and Interface Science 88 (1), 296—297 (1982); Chemtech. 16 (3), 178—185 (1986)).
  - Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch ein Verfahren zur Erzeugung mikroorganismenabweisender Oberflächen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß Coatings, vorzugsweise Fluor-haltige Coatings, mit einer Oberflächenspannung im Bereich von 10 bis kleiner 20 mN/m eingesetzt werden; d. h., daß geeigneterweise solche Coatings eingesetzt werden, die nach Aushärtung einer auf die Gegenstände aufgebrachten Beschichtungszusammensetzung eine Oberflächenspannung im Bereich von 10 bis kleiner 20 mN/m aufweisen. Insbesondere sind hierfür die zuvor dargelegten Fluororganosilan-haltigen Beschichtungszusammensetzungen geeignet.
- Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiel 1

Eine Aluminiumfolie (Al-Folie) mit einer Dicke von 0,03 mm wurde gemäß Beispiel 1 von DE-OS 41 18 184 gecoatet (Einsatz von 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluoroctyltriethoxysilan als Fluororganosilan) und anschließend in Referenz zu einer nicht gecoateten Folie und Folien aus anderen Materialien auf Antihafteigenschaften gegenüber Staphylococcus epidermidis DSM 1798 getestet. Hierzu wurden 15 × 15 mm große Folienstücke in einen 250-ml-Erlenmeyerkolben mit 50 ml MRS-Nährlösung (Difco) gegeben und mit 1 ml einer gut gewachsenen Zellsuspension von Staphylococcus epidermidis DSM 1798 beimpft. Nach 3tägiger Inkubation auf der Schüttelmaschine bei 37°C wurden die Folienstücke entnommen und in 100 ml entionisiertem Wasser 10 sec geschwenkt. Anschließend wurden die Folienstücke in Luft und im Hochvakuum getrocknet, mit Gold/Palladium besputtert und in einem Rasterelektronenmikroskop (Firma Philips, Typ SE 515) betrachtet. Die Auswertung und Dokumentation der Ergebnisse erfolgten über einen angeschlossenen PC bzw. mit einem Laserdrucker.

# DE 195 35 729 A1

## Ergebnis

	Belegung der Oberfläche mit Bakterien [Flächen-%]	
gecoatete Al-Folie	< 0,01	10

## Vergleichsbeispiele

Folien aus

- Polytetrafluorethylen (Teflon, Firma DuPont),

- Weich-PVC (38% Polyvinylchlorid, 60% Diethylhexylphthalat, 1% zinnorganischer Stabilisator, 1% Emulgator),

15

25

30

35

40

- unbeschichtete Aluminiumfolie,

wurden wie in Beispiel 1 gegenüber Staphylococcus epidermidis DSM 1798 getestet.

## **Ergebnis**

<u> </u>	Belegung der Oberfläche mit Bakterien [Flächen-%]		
Polytetrafluorethylen	0,1		
Weich-PVC	30		
unbeschichtete Al-Folie	10		

#### Beispiel 2

Die Bestimmung der Oberflächenspannung der gecoateten Al-Folie aus Beispiel 1 erfolgte nach S. Wu, J. 45 Polymer. Sci.: Part C, No. 34, pp. 19—30 (1971), über die Messung der Randwinkel mit VE-Wasser und Dijodmethan.

Probe	Randwinkel		Oberflächenspannung (geometrisches Mittel)			50
	H <sub>2</sub> 0 [grd]	CH <sub>2</sub> J <sub>2</sub> [grd]	Gamma-D [mN/m]	Gamma-P [mN/m]	Summe [mN/m]	55
gecoatete Al-Folie aus Beispiel 1	101	78	17.06	2.03	19.09	60

#### Patentansprüche

2. Gegenstände nach Anspruch 1, deren Oberfläche bakterienabweisend ist.

Gegenstände mit mikroorganismenabweisender Oberfläche erhältlich durch die Beschichtung der Oberfläche mit einer Zubereitung, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.

DE 195 35 729 3. Gegenstände nach Anspruch 1 oder 2, deren Oberfläche pilzabweisend ist. 4. Gegenstände nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, erhältlich durch die Beschichtung mit einer biozid-freien Zubereitung. 5. Gegenstände nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Fluororganosilane der Formel  $CF_3-(CH_2)_2SiX_3,\ C_2F_5-(CH_2)_2SiX_3,\ C_4F_9-(CH_2)_2SiX_3,\ n-C_6F_{13}-(CH_2)_2SiX_3,\ n-C_8F_{17}-(CH_2)_2SiX_3\ oder$ 5 n-C<sub>10</sub>F<sub>21</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SiX<sub>3</sub> entsprechen und X eine hydrolysierbare Gruppe aus der Reihe -OCH<sub>3</sub>, -OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Gegenstände nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Zubereitung Alkoxide mit 1 bis 4 C-Atomen des Bors oder des Aluminiums oder des Zinns oder des Zinks oder des Titans oder des Zirkons oder Mischungen daraus und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält. 10 7. Gegenstände gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, deren Oberfläche eine Oberflächenspannung von 10 bis kleiner 20 mN/m aufweist. 8. Gegenstände gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, wie medizinische Geräte, Hilfsmittel, Einrichtungen und/oder Vorrichtungen, Gegenstände und/oder Vorrichtungen des Lebensmittelbereichs, Gegenstände und/oder Vorrichtungen des sanitären Bereichs, Gegenstände und/oder Vorrichtungen aus dem 15 Bereich der Kranken- und Altenpflege sowie der Rehabilitation, Gegenstände und/oder Vorrichtungen des täglichen Lebens, Gegenstände und/oder Vorrichtungen aus dem Sport- und Freizeitbereich sowie Gegenstände, die der mikrobiellen Besiedelung und Zersetzung ausgesetzt sind. 9. Verfahren zur Erzeugung mikroorganismenabweisender Oberflächen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines Gegenstandes mit einer Zubereitung beschichtet, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält. 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines Gegenstandes mit einer Zubereitung beschichtet, die Alkoxide des Titans und/oder Zirkons und organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält 11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Beschichtungszusammensetzung zur Beschichtung von gebrauchsfertigen Gegenständen und/oder zur Beschichtung von Ausgangsmaterialien, aus denen die Gegenstände gefertigt werden, einsetzt. 12. Verfahren zur Erzeugung mikroorganismenabweisender Oberflächen, dadurch gekennzeichnet, daß Coatings mit einer Oberflächenspannung im Bereich von 10 bis kleiner 20 mN/m eingesetzt werden. 13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß solche Coatings Fluor-haltig sind. 14. Verwendung von Zubereitungen, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthalten, für die Erzeugung mikroorganismenabweisender Oberflächen gemäß einem der vorangehenden Ansprüche.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65